

PCT/JP 2004/007163

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

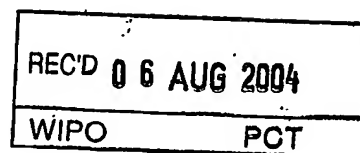
16. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 5 月 2 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 4 8 5 6 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 4 8 5 6 5]



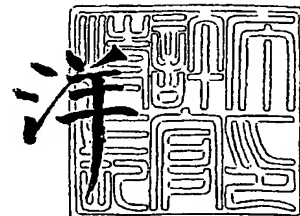
出 願 人
Applicant(s): 株式会社荏原製作所

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 3 7 6 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 031011

【提出日】 平成15年 5月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C02F

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
 内

 【氏名】 出水 丈志

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
 内

 【氏名】 萩原 正弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000000239

 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

 【識別番号】 100089705

 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2
 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 社本 一夫

 【電話番号】 03-3270-6641

【選任した代理人】

 【識別番号】 100075236

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 栗田 忠彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100092015

【弁理士】

【氏名又は名称】 桜井 周矩

【選任した代理人】

【識別番号】 100092886

【弁理士】

【氏名又は名称】 村上 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100102727

【弁理士】

【氏名又は名称】 細川 伸哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100112634

【弁理士】

【氏名又は名称】 松山 美奈子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114904

【弁理士】

【氏名又は名称】 小磯 貴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 復水脱塩方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 強酸性ゲル型カチオン交換樹脂と、均一粒径の強塩基性ポーラス型アニオン樹脂とを混合した混床を具備することを特徴とする、原子力発電プラントの復水を脱塩処理するための復水脱塩装置。

【請求項 2】 アニオン樹脂の平均粒径値が $500 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、平均粒径値 $\pm 100 \mu\text{m}$ の範囲の樹脂粒存在率が 95% 以上となるような粒径分布を有するものである請求項 1 に記載の復水脱塩装置。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の復水脱塩装置によって、原子力発電プラントの復水を脱塩処理することを特徴とする復水脱塩方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、原子力発電プラントの復水の処理方法（脱塩方法）及び装置に関し、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物由来の硫酸イオン濃度の低い、高純度な処理水質を長期間に渡り安定的に得ることのできる復水脱塩方法及び装置を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】

原子力発電プラントでは、原子炉若しくは蒸気発生器にて発生した蒸気でタービンを回して発電を行なった後に、蒸気を海水で冷却し、得られた凝縮水（復水）をイオン交換樹脂を用いた復水脱塩装置で処理して、原子炉若しくは蒸気発生器に循環給水している。復水脱塩装置では、イオン交換樹脂が使用され、系内に流入した海水成分や、プラント構成材料より生成した鉄酸化物を主体とした懸濁性腐食生成物やイオン性不純物を除去している。復水脱塩装置において用いる樹脂としてはアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂とが組合わせて使用され、通常は、ゲル型カチオン樹脂とゲル型アニオン樹脂との組み合わせ、或いは、ポーラス型カチオン樹脂とポーラス型アニオン樹脂との組み合わせが使用されている。

【0003】

ゲル型樹脂とポーラス型樹脂とを比較すると、前者は対浸透圧性が低く、後者は耐摩耗性が低いという欠点をそれぞれ有している。このため、この欠点を考慮して、頻繁に逆洗再生を実施するプラントの復水脱塩装置においてはゲル型樹脂を、一方、頻繁に通薬再生を実施するプラントではポーラス型樹脂を、通常使用している。特に、ポーラス型樹脂は、耐摩耗性が低く、脱塩塔と再生塔との間を移送する際に、樹脂同士や樹脂と配管の金属材料とが接触することで表面が破損したり樹脂粒が破碎してしまう。このため、沸騰水型原子力発電プラントのように、カチオン樹脂表面に付着したクラッドと呼ばれる懸濁性腐食生成物を排除するために逆洗を行うプラントでは、耐摩耗性の高いゲル型カチオン樹脂とゲル型アニオン樹脂とを使用している。更に、ポーラス型樹脂は、樹脂マトリックス構造がゲル型樹脂に比べ密であるため、イオンの吸着時における樹脂の細孔内へのイオンの拡散速度、並びに通薬再生時における樹脂への吸着イオンの洗浄水中への拡散速度はゲル型樹脂より小さく、反応速度や再生効率の面で性能が劣る。したがって、ポーラス型樹脂を復水脱塩装置で使用する際には、再生レベル（薬品使用量）を大きくするなど、ポーラス型樹脂の特性を考慮した装置設計を行う必要がある。

【0004】

また、イオン交換樹脂は、通水によりイオン負荷が増加して交換容量が徐々に減少するため、ある程度使用した時点で薬品による通薬再生を実施している。この際、カチオン樹脂とアニオン樹脂の比重差を利用して上向流により逆洗分離することが通常行なわれている。この操作による分離効率を高めるために、粒径分布を均一にしたゲル型イオン交換樹脂が市販され、復水脱塩装置で広く使用されている。

【0005】

原子力発電プラントの復水脱塩装置で使用しているイオン交換樹脂は、上流側より流入するNaClに代表される海水成分などのイオン成分の除去能力は高いが、カチオン樹脂から有機性不純物（以下、TOCと称す）が溶出して、これが原子炉や蒸気発生器に持ち込まれると分解して硫酸を生成するため、水質を低下

させる原因となる。したがって、処理水質を高純度にするためには、イオン交換樹脂から溶出する T O C のリーク量を少なくする必要がある。

【 0 0 0 6 】

これらを解決する方法として、架橋度が通常使用されている 8 ～ 1 0 % より高い 1 2 ～ 1 6 % の強酸性ゲル型カチオン樹脂を適用する方法（特許文献 1）、アニオン樹脂を樹脂層下層部に配してカチオン樹脂から溶出する T O C を吸着する方法（特許文献 2）、強酸性ゲル型カチオン樹脂と粒径分布がガウス分布のポーラス型アニオン樹脂とで混床を形成する方法（特許文献 3）などが提案されている。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】 特開平 1 1 - 3 5 2 2 8 3 号公報

【特許文献 2】 特開 2 0 0 1 - 3 1 4 8 5 5 号公報

【特許文献 3】 特開平 8 - 2 2 4 5 7 9 号公報

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

このように架橋度の高い強酸性ゲル型カチオン樹脂を使用すれば T O C 等の溶出はある程度低減できるが、この場合であっても、樹脂を長期間使用すると、酸化劣化が進行して有機性不純物の溶出は徐々に増加するため、処理水質の低下は避けられない。また、アニオン樹脂を樹脂層下層部に配する方法では、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物の溶出は低減できるが、逆にアニオン樹脂から溶出する有機性不純物がリークして、これが分解することにより硝酸イオンなどが生成するため、やはり水質低下を引き起こす。また、ポーラス型アニオン樹脂は、マクロポアを有するため有機性不純物の吸着能力は高いが、原子力発電プラントの復水脱塩装置で通常使用されているオルガノ株式会社製の I R A 9 0 0 や三菱化学株式会社製の P A 3 1 2 などのポーラス型アニオン樹脂は、粒径分布が 4 2 0 ～ 1 1 8 0 μ m に分布するいわゆるガウス分布で平均粒径が 8 0 0 μ m 程度であること、並びに、ポーラス型イオン交換樹脂がマクロポアを有するために、樹脂マトリックスの部分は非常に緻密な構造を有しており、反応速度の面でゲル型樹脂に劣る。

【0009】

本発明は、原子力発電プラントの復水脱塩装置による復水処理において、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物に由来して発生する硫酸イオン濃度の低い、高純度な処理水質を得ることを目的とする復水脱塩方法及び装置を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記に記載したポラス型樹脂とゲル型樹脂のそれぞれの特性を検討した結果、強酸性のゲル型カチオン交換樹脂と、均一粒径の強塩基性ポラス型アニオン交換樹脂とを組合わせて使用することにより、原子力発電プラントの復水脱塩処理において、処理水質をより高度化することができることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は以下の手段を提供するものである。

【0011】

1. 強酸性ゲル型カチオン交換樹脂と、均一粒径の強塩基性ポラス型アニオン樹脂とを混合した混床を具備することを特徴とする、原子力発電プラントの復水を脱塩処理するための復水脱塩装置。

【0012】

2. アニオン樹脂の平均粒径値が $500 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、平均粒径値 $\pm 100 \mu\text{m}$ の範囲の樹脂粒存在率が95%以上となるような粒径分布を有するものである上記第1項に記載の復水脱塩装置。

【0013】

3. 上記第1項又は第2項に記載の復水脱塩装置によって原子力発電プラントの復水を脱塩処理することを特徴とする復水脱塩方法。

これらの装置及び方法により、原子力発電プラントの復水脱塩処理において脱塩装置からのTOCのリーク量を低減することができ、原子力発電プラントにおける上記課題を解決することができる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、発明の実施の形態を説明するが、本発明はこれに限定されない。

図 1 に、原子力発電プラントの一例として、沸騰水型（BWR）原子力発電プラントの概略フローを示す。原子炉 1 で水蒸気を発生させ、その蒸気を蒸気タービン 2 に送り、タービン 2 を回転させて電力を生成する。タービン 2 から排出される蒸気は、復水器 3 に送って、復水器で冷却水 4 によって凝縮させて水に戻す。得られた凝縮水は、浄化設備である復水ろ過器 5、復水脱塩装置 6 で浄化し、戻り配管 7 を通して、原子炉 1 に循環給水する。加圧水型原子力発電プラントも BWR 原子力発電プラントと構成は類似しており、蒸気発生器で蒸気を発生させ、この蒸気でタービンを回して発電を行なった後、復水器で凝縮させて水に戻し、濾過装置、復水脱塩装置で浄化して蒸気発生器に循環給水する。

【0015】

図 1 に示すような復水循環系で使用される復水脱塩装置 6 は、図 2 に示すような装置構成をしている。即ち、復水脱塩装置は、3 ～ 10 塔のイオン交換樹脂塔 21 から構成され、通常は $2000 \sim 7000 \text{ m}^3/\text{h}$ の流量の復水を、これらのイオン交換樹脂塔 21 で処理し、処理水の一部を戻り配管 24 を通してイオン交換樹脂塔 21 に再循環し、残りを処理水配管 25 を通して排出する。なお、図中、23 は循環水ポンプであり、22 は樹脂塔から樹脂が流出した場合にトラップするための樹脂ストレーナーである。それぞれのイオン交換樹脂塔 21 には、処理流量により $2000 \sim 15000 \text{ L}$ のイオン交換樹脂が充填されており、カチオン樹脂／アニオン樹脂の体積比で $1/2 \sim 3/1$ 程度の範囲で混床を形成している。イオン交換樹脂塔の樹脂層高は、一般に $90 \sim 200 \text{ cm}$ の範囲で、通常は 100 cm 程度である。また、イオン交換樹脂塔の通水線流速は、一般に $50 \sim 200 \text{ m/h}$ の範囲で、通常は 100 m/h 程度である。

【0016】

本発明は、図 2 に示すような復水脱塩装置のイオン交換樹脂塔において、強酸性ゲル型カチオン交換樹脂と、均一粒径の強塩基性ポラス型アニオン樹脂とを混合した混床を形成することを特徴とする。

【0017】

従来公知の原子力発電プラントの復水脱塩装置で通常使用されているオルガノ

株式会社のIRA900や三菱化学株式会社のPA312などのポーラス型アニオン樹脂は、粒径分布が $420 \sim 1180 \mu\text{m}$ に分布するいわゆるガウス分布で平均粒径が $800 \mu\text{m}$ 程度であり、更に、ポーラス型イオン交換樹脂はマクロポアを有するために樹脂マトリックスの部分が非常に緻密な構造を有していて、反応速度の面でゲル型樹脂に劣る。樹脂粒径は、イオン交換樹脂の反応速度に影響を及ぼす1つの重要な因子であり、粒径が大きいほど、すなわち表面積が小さいほど反応速度は低くなる。また、樹脂マトリックスが緻密であると、吸着したイオンが粒内に拡散しにくいため、反応速度が低くなる。

【0018】

これに対して、本発明においては、均一粒径のポーラス型アニオン樹脂を使用するので、 $500 \mu\text{m}$ 以下の小粒径樹脂がほとんど存在せず、同一の差圧となる樹脂層を形成する場合、ガウス分布のイオン交換樹脂に比べ平均粒径を小さくすることができる。粒径分布が $420 \sim 1180 \mu\text{m}$ に分布するいわゆるガウス分布で平均粒径が $800 \mu\text{m}$ 程度の樹脂と、平均粒径値が $650 \mu\text{m}$ の均一粒径樹脂の差圧はほぼ同じであることから、平均粒径を小さくすることができ、反応速度面で有利となる。また、吸着したイオンの粒内での拡散距離も短くなり、有利となる。

【0019】

なお、強塩基性アニオン樹脂には、官能基の種類によってI型とII型があるが、II型のアニオン樹脂はイオン交換能力が弱いため、高度な処理水質が要求される復水脱塩装置などにおいては主としてI型アニオン樹脂が使用されている。したがって、本発明においても、均一粒径の強塩基性アニオン樹脂としては、I型のものを用いることが好ましい。

【0020】

また、前述の通り、ポーラス型樹脂は耐摩耗性に劣るため、頻繁に逆洗を実施する必要のあるゲル型カチオン樹脂と組み合わせるためには、運用方法を工夫する必要がある。樹脂の摩耗は、樹脂の移送時や空気によるスクラビング実施時に主として発生する。本発明においては、樹脂の移送に際して、樹脂を受け入れる側のタンクに予め水を張っておき、樹脂が金属材料に直接衝突することを回避し

たり；または樹脂移送時のスラリー濃度を低くすることで樹脂同士の接触による摩耗を減らしたり；或いは従来は樹脂混合状態で実施していた空気によるスクラビングを、カチオン樹脂とアニオン樹脂を分離した上で、表面にクラッドが多く付着しているカチオン樹脂のみ実施する；などの対応をとることで、ポーラス型アニオン樹脂の耐摩耗性の欠点を回避することができる。

【0021】

以上の理由により、均一粒径のポーラス型強塩基性アニオン樹脂を使用することにより、従来、ポーラス型樹脂の欠点であるといわれていた反応速度や耐摩耗性の課題を解決することが可能であり、ポーラス型樹脂の利点である有機性不純物の吸着能力の高さを発揮することが可能となった。

【0022】

本発明において使用することのできる均一粒径のI型強塩基性ポーラス型アニオン樹脂としては、ダウケミカル日本株式会社より販売されているMP725Aなどを挙げることができる。また、通常市販されているポーラス型イオン交換樹脂を、水篩などの操作によって整粒して均一粒径のものに調整して使用することもできる。

【0023】

また、従来公知の復水脱塩装置において通常使用されているイオン交換樹脂は、その粒径分布が $420 \sim 1180 \mu\text{m}$ に分布するいわゆるガウス分布を有するものであるが、本発明においては、強塩基性ポーラス型アニオン樹脂の平均粒径値が $500 \sim 1000 \mu\text{m}$ で、装置の通水時における差圧や反応速度を考慮すると平均粒径値は $550 \sim 800 \mu\text{m}$ が望ましく、且つ平均粒径値 $\pm 100 \mu\text{m}$ の範囲の樹脂粒存在率が95%以上となるようなイオン交換樹脂にて混床を形成することが好ましい。更には、強酸性ゲル型カチオン樹脂についても、上記に示したアニオン樹脂と同等の粒径値及び粒径分布を有することが好ましい。従来のガウス分布を有するイオン交換樹脂は、平均粒径値 $\pm 100 \mu\text{m}$ の範囲の樹脂粒存在率は50%程度である。

【0024】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0025】

実施例 1

原子力発電プラントの復水脱塩装置で従来広く使用されているイオン交換樹脂である強酸性ゲル型カチオン樹脂 H C R - W 2 - H (ダウケミカル日本株式会社製) と、ガウス分布の粒径分布を有する I 型の強塩基性ゲル型アニオン樹脂 S B R - P - C - O H (ダウケミカル日本株式会社製)、又は I 型の均一粒径強塩基性ポラス型アニオン樹脂 M P 7 2 5 A (ダウケミカル日本株式会社製) とを組み合わせ、混床を形成して通水試験を行い、樹脂層からリークするイオン濃度の測定を行った。試験は、被処理水の水質、温度、溶存酸素濃度、樹脂層高、通水線流速を実プラントと同等として、実際のプラントと同条件を模擬したものである。

【0026】

内径 2 5 mm のカラムに、上記のカチオン樹脂とアニオン樹脂とを体積比で 2 / 1 にて混合して充填し、十分に脱気された導電率 0 . 0 0 6 mS / m 、温度 4 5 ℃ 、溶存酸素濃度 2 0 μ g / L の純水をカラムに通水した。カラムから排出される処理水を紫外線照射して、処理水中に含まれる T O C を分解し、生成する硫酸イオン濃度をイオンクロマト法にて分析した。その結果を表 1 に示す。表 1 からわかるように、ゲル型カチオン交換樹脂を均一粒径の I 型強塩基性アニオン交換樹脂と組合わせた本発明方法では、ゲル型カチオン交換樹脂をゲル型アニオン樹脂と組合わせた従来方法に比べて、処理水中の硫酸濃度は低く、優れたイオン除去性能を示すことが確認された。

【0027】

【表 1】

表 1

	処理水中の 硫酸イオン濃度 ($\mu\text{g/L}$)
従来方法 ゲル型カチオン樹脂+ゲル型アニオン樹脂	0.05
本発明 ゲル型カチオン樹脂+I型均一粒径アニオン樹脂	0.02

【0028】

実施例 2

ガウス分布の粒径分布を有する強塩基性 I 型ポーラス型アニオン樹脂 MSA (ダウケミカル日本株式会社製) と、強塩基性 I 型均一粒径ポーラス型アニオン樹脂 MP725A (ダウケミカル日本株式会社製) について、それぞれの反応速度を測定した。測定は次の方法にて行った。

【0029】

内径 16 cm のカラムにアニオン樹脂を 2 mL 充填して 1 cm の樹脂層高を形成した。このカラムに、NaCl 濃度が 20 mg/L の薬液を線流速 120 m/h にて通水し、処理水中の Cl 濃度を定期的に測定して、アニオン樹脂層による Cl の除去特性を確認した。その結果を、アニオン樹脂の総交換容量に対するイオン負荷率と脱塩率の関係で整理した。ここでの脱塩率は次の式にて算出した。

【0030】

【式 1】

$$\text{脱塩率 (\%)} = 100 \times (\text{入口濃度} - \text{出口濃度}) / \text{出口濃度}$$

【0031】

結果を図 3 に示す。図から分かるように、ガウス分布のアニオン樹脂に比べて本発明にかかる均一粒径のアニオン樹脂の方が高い脱塩率を示し、反応速度面で有利であることが確認された。この均一粒径ポーラス型アニオン樹脂の反応速度は、ガウス分布ゲル型樹脂の反応速度と同等であり、ゲル型カチオン樹脂と組み合わせる上での反応速度面での問題は解決されたことが理解される。

【 0 0 3 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、原子力発電プラントの復水脱塩処理において高純度な処理水質を得ることが可能となる復水脱塩方法及び装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

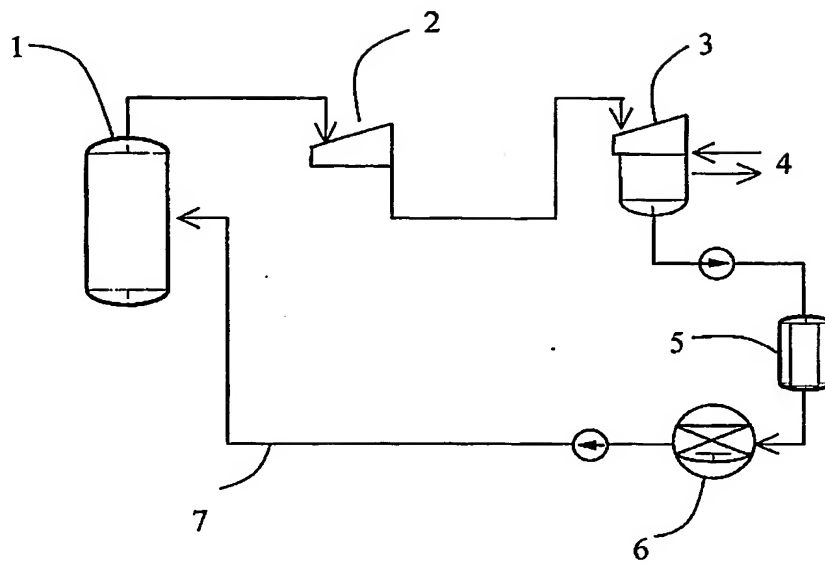
【図 1】 沸騰水型（BWR）原子力発電プラントの概略フローである。

【図 2】 復水脱塩装置の構成を示すフロー図である。

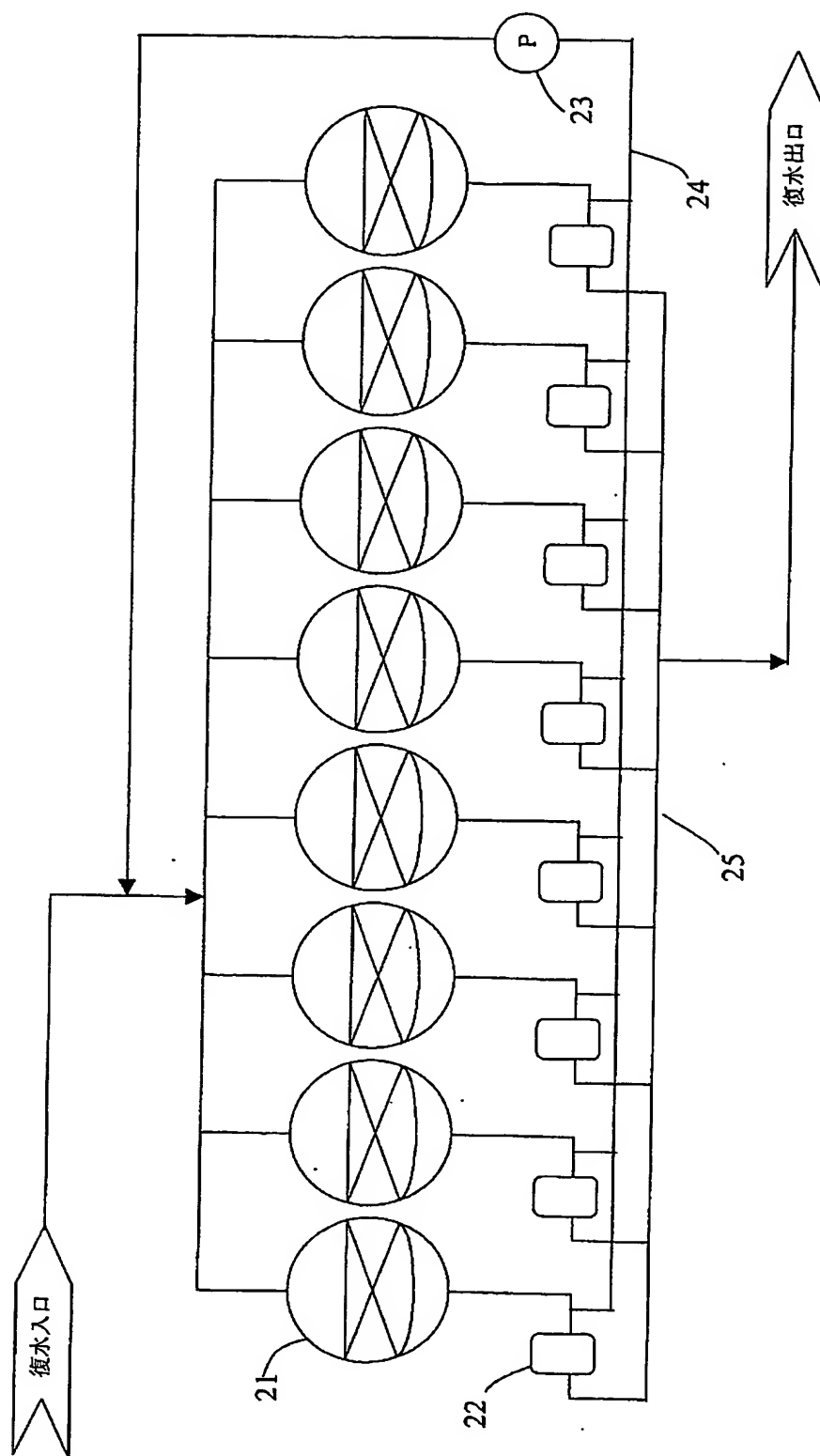
【図 3】 実施例 2 の実験結果を示すグラフである。

【書類名】 図面

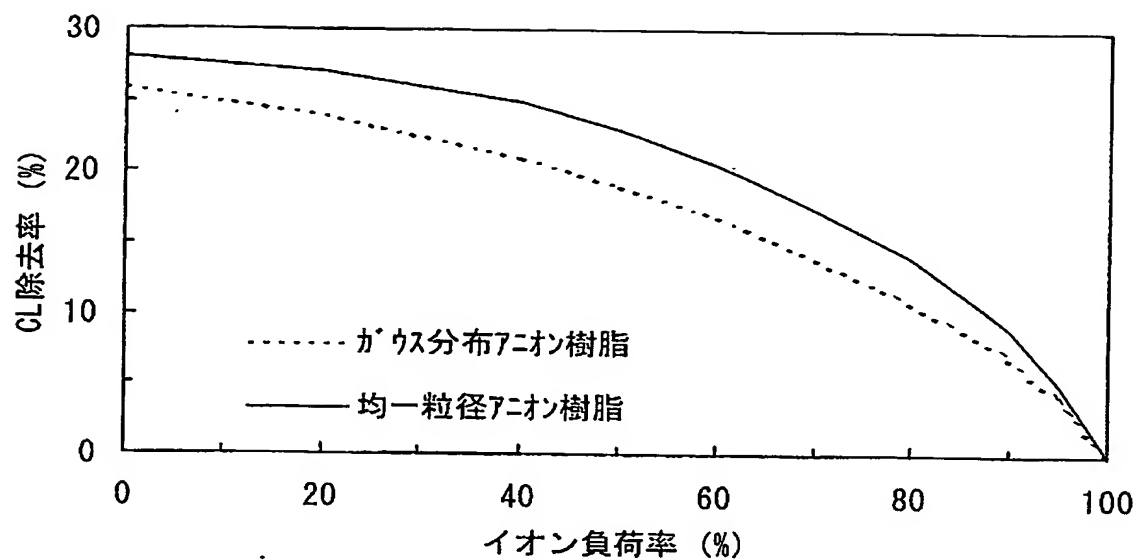
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 原子力発電プラントの復水脱塩装置による復水処理において、カチオン樹脂から溶出する有機性不純物に由来して発生する硫酸イオン濃度の低い、高純度な処理水質を得ることを目的とする復水脱塩方法及び装置を提供する。

【解決手段】 本発明は、強酸性ゲル型カチオン交換樹脂と、均一粒径の強塩基性ポーラス型アニオン樹脂とを混合した混床を具備することを特徴とする、原子力発電プラントの復水を脱塩処理するための復水脱塩装置に関する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 4 8 5 6 5

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名

株式会社荏原製作所